

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-153068

(43)Date of publication of application : 12.06.1990

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number : 01-074770

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1989

(72)Inventor : TAKESHIMA EIKI

(30)Priority

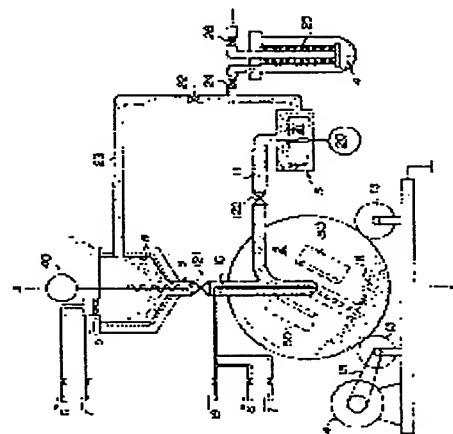
Priority number : 63140636 Priority date : 09.06.1988 Priority country : JP

(54) METHOD AND APPARATUS FOR COATING FINE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To firmly and uniformly coat fine powder of a metal, ceramics, etc., with various materials by dispersing the fine powder carried by a flow of gas, heating the dispersed powder under reduced pressure and coating the heated powder by sputtering.

CONSTITUTION: Fine powder of a metal, ceramics or plastics is dispersed as primary particles in an inert atmosphere by treatment with a fluid jet mill 3. The dispersed fine powder is heated in an inert atmosphere under reduced pressure in a heating chamber 1. The heated fine powder 8 is charged into a rotating vessel 2 and this vessel 2 is rotated to form a fluidized bed 18. The powder in the bed 18 is coated by sputtering and the coated powder is recovered from the vessel 2 through a filter 4.



⑫ 公開特許公報(A)

平2-153068

⑤ Int.Cl.³
C 23 C 14/34

識別記号 庁内整理番号
8520-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)6月12日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑭ 発明の名称 微粉末を被覆する方法と装置

⑮ 特 願 平1-74770

⑯ 出 願 平1(1989)3月27日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)6月9日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-140636

⑳ 発 明 者 竹 島 鋭 機 千葉県市川市高谷新町7-1 日新製鋼株式会社新材料研究所内

㉑ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

微粉末を被覆する方法と装置

2. 特許請求の範囲

1. 金属、セラミックスまたはプラスチックの微粉末を、

(イ) 不活性雰囲気中で流体ジェット・ミル処理して一次粒子に分散し、

(ロ) 該分散処理して得た微粉末を不活性雰囲気中で減圧加熱処理し、

(ハ) 該加熱処理した微粉末をスパッタリング源を納めた回転容器に仕込み、該容器を回転させて微粉末の流動層を形成し、容器を回転した状態で流動微粉末にスパッタリングすることにより被覆することからなる微粉末を被覆する方法。

2. 請求項1に記載の方法であって、被覆済粒子を回転スパッタリング容器から不活性気体の導入と真空排気によって取り出して濾過装置に移し、濾過し採取することからなる方法。

3. 請求項1または2に記載の方法であって被覆

済粒子が $0.1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ の粒径の一次粒子からなる粉体である方法。

4. 請求項3に記載の方法であって、被覆済粒子が金属、セラミックスまたはプラスチックである方法。

5. 請求項4に記載の方法であって、被覆済粒子がアルミナ、炭窒化チタニウム、タングステン、ダイヤモンド、中空シリカビーズ、ナイロン樹脂、炭化ケイ素ウイスキー、窒化アルミニウム、銅フタロシアニンブルー、酸化マグネシウムからなる群から選ばれるものである方法。

6. 請求項3に記載の方法であって、被覆(コーティング)材料がアルミニウム、クロム、白金、炭化チタニウム、金、酸化イットリウム、酸化チタニウム、ニッケル・アルミニウム合金からなる群から選ばれるものである方法。

7. (1) 連続しない別々の回転軸に支持される回転可能で真空排気可能なパレルであって、その内部に第1の回転軸に支持されるスパッタ源が設けられ、第2回転軸が被覆されるべき微粉末の導入路

および排出路としての機能を有し、かつその内部に真空排気および不活性ガス導入の管路を備えているものからなるスパッタリング室と；

(2) 該スパッタリング室の第2の回転軸の微粉末排出路に弁を有する連通路によって連通するジェットミル手段と、

(3) 該ジェットミルに弁を有する連通路（導管）によって連通する真空排気可能な加熱攪拌容器と、

(4) 該攪拌容器と前記第1の回転軸に連通する、弁を有する微粉末導管よりなる、

連統系よりなる微粉末被覆装置。

8. 請求項7に記載の装置であって、加熱攪拌容器が微粉末を前記微粉末導管へ搬送するスクリーコンベアーを有する装置。

9. 請求項7に記載の装置であって、加熱攪拌容器とスパッタリング室が主排気系と高度排気系に連通する装置。

10. 請求項7に記載の装置であって、回転スパッタリング室が主排気系と高度排気系に連通し、不活性気体導入管路を有する装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は粒径が $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲の金属、セラミックスおよびプラスチック微粉末の周囲をスパッタリング法によって種々の金属およびセラミックスで被覆する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、数 μm 以上の粒径を有する金属、セラミックス、プラスチックなどの粉末の周囲を無電解めっき法、イオンの析出傾向を利用した置換めっき法およびCVD法などによって、特定の金属を被覆したものは、触媒用、装飾用、粉末冶金用、粒子分散強化複合材用および電磁シールド用の導電性付与材などとして使用されている。これらの用途に粉末が用いられる場合、一般に粒径が小さいほど比表面積が大きく、焼結特性や反応性に優れていることから、さらに微粉末を対象としたできるだけ種々の材料の被覆ができる技術の開発が望まれている。

特開昭56-130469号には、直径 $50\mu\text{m}$ 以上のガラ

11. 請求項10に記載の装置であって、主排気系と高度排気系に連通する管路と、不活性導入気体導入管路が1本にまとまり、第1回転軸と形成する微粉末導入路内に設けられている装置。

12. 請求項7に記載の装置であって、ジェットミル手段と加熱攪拌器と連通する連通路の弁よりジェットミル手段側より弁を有する側路が設けられこれに濾過装置が付設されている装置。

ス、セラミックス、プラスチック等の粉粒体を傾斜した平面上にカスケードして、スパッタリングによって貴金属で被覆し、貴金属と同一外観を呈する装飾品等に利用できる被覆粉体を得る方法が開示されている。

しかしながら、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径の微粉末は一般に凝集力が強いために容易に二次粒子を形成し、また水分や各種のガスなどを強固に吸着しているために、前述したような従来の被覆方法やスパッタリング法、イオンプレーティング法および真空蒸着法などのPVD法でこのような微粉末の周囲に金属およびセラミックスを強固にかつ均一に被覆するのは極めて難しいといわれ、報告例も全くみられない。

このようなことから、本発明者は特開昭62-250172号において、一次粒子の粒径が 100\AA から $1\mu\text{m}$ の範囲の金属、セラミックスまたはプラスチックの超微粉末を、

(i) 不活性雰囲気中で、流体ジェットミル処理して一次粒子に分散し、不活性気体流で搬送し、

(g) 該分散処理した超微粉末を不活性雰囲気中で減圧加熱処理し、

(h) 該減圧加熱処理した超微粉末を、金属、セラミックスまたはプラスチックのターゲットを垂直に配置したスパッタリング室内をターゲットと平行に落下させてスパッタリングによって金属、セラミックスまたはプラスチックで被覆し、

(i) 該被覆した超微粉末粒子に、前記(i)、(g)、(h)の処理を繰り返し行なう

ことからなる超微粉末の被覆方法

を開示した。しかし、このような方法には次のような問題点があることが判明した。

(1) $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 径の微粉末は、ぼう大な表面積を有するために、粉末一粒づつに均一にスパッタリング被覆するには長時間を要する。しかしスパッタリング時間はスパッタリング室内（真空下）における微粉末の自由落下運動速度に律速されるが、スパッタリングは真空下でもほとんど大気下と同様に進行することがわかった。このことから、特に比重の大きい金属微粉末を一粒づつ

に均一にスパッタリング被覆することは極めて難しい場合があった。

(2) 比重の小さい微粉末の場合には、スパッタリング室内（真空中）を粉末が自由落下する間にも、大気中と同様に粉末が拡散する現象が見られ、その結果粉末がターゲットに部分的に付着することがあり、ターゲットの正常なスパッタリング作用を妨害することがあった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上述の諸問題点をすべて解決し、粉末の比重の大小に関係なく、 $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径の個々の微粉末の周囲に金属およびセラミックスの種々の材料を強固にかつ均一に被覆することのできるスパッタリング方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

本発明は金属、セラミックスまたはプラスチックの微粉末を、

(i) 不活性雰囲気中で流体ジェット・ミル処理して一次粒子に分散し、

(ii) 該分散処理して得た微粉末を不活性雰囲気中で減圧加熱処理し、

(h) 該加熱処理した微粉末をスパッタリング源を納めた回転容器に仕込み、該容器を回転させて微粉末の流動層を形成し、容器を回転した状態で流動微粉末にスパッタリングすることにより被覆することからなる微粉末を被覆する方法を提供する。

また、本発明は、

(1) 連続しない別々の回転軸に支持される回転可能で真空排気可能なパレルであって、その内部に第1の回転軸に支持されるスパッタ源が設けられ、第2回転軸が被覆されるべき微粉末の導入路および排出路としての機能を有し、かつその内部に真空排気および不活性ガス導入の管路を備えているものからなるスパッタリング室と；

(2) 該スパッタリング室の第2の回転軸の微粉末排出路に弁を有する連通路によって連通するジェットミル手段と、

(3) 該ジェットミルに弁を有する連通路（導管）

によって連通する真空排気可能な加熱攪拌容器と、

(4) 該攪拌容器と前記第1の回転軸に連通する、弁を有する微粉末導管よりなる、

連続系よりなる微粉末被覆装置を提供する。

本発明で用いられる金属微粉末は「アトマイズ法」、「電解法」、「粉砕法」、「還元法」、「低圧ガス中蒸発法」、「活性水素-溶融金属反応法」および「塩化物反応法」などの製造法によって作られた鉄、銅、銀、金、錫、白金ニッケル、チタニウム、コバルト、クロム、アルミニウム、亜鉛、タングステンおよびこれらの合金または金属間化合物の微粉末を使用することができる。これらの金属はまたスパッタリングによる被覆材料としても使用できる。

また、セラミックス微粉末は、「通電加熱蒸発法」、「ハイブリッドプラズマ法」、「揮発性金属化合物加水分解法」、「高融点化合物反応法」などの気相法によるもののほか、「噴霧乾燥法」、「凍結乾燥法」、「溶媒乾燥法」、「アルコキシド加水分解

法」および「沈澱法」などの湿式法によって作られた Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 GeO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 SiO_2 、 PbO 、 ZrO_2 、 VO_2 、 Fe_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 Ta_2O_5 、コーゼライト、ゼオライト、ソフトフェライト、部分安定化ジルコニヤなどの酸化物、 SiC 、 Cr_3C_2 、 WC 、 TiC 、 B_4C 、 ZnC 、 MoC 、 Fe_3C 、 TaC 、 Co_3C 、 Ni_3C 、 NbC 、グラファイト、カーボンブラックなどの炭化物、 Bi_2N_4 、 BN 、 TiN 、 AlN 、 ZrN 、 TaN 、 CrN 、 W_2N 、 NbN 、 $TiCN$ などの窒化物、 CrB_2 、 ZrB_2 、 Fe_2B 、 Ni_2B 、 AlB_2 、 CaB_2 、 Mo_2B などのホウ化物、 CdS 、 Cu_2S 、 MoS_2 、 TaS_2 、 SrS などの硫化物、リン化物、ケイ化物、炭窒化物および水酸化物などを使用することができる他、セリサイト、マイカなどの天然鉱物粉も使用できる。なお、これらの中の大部分のセラミックスもまたスパッタリングによる被覆材料として使用できる。プラスチック微粉末は、「乳化重合法」、「懸濁重合法」、「ソープレス重合法」および「非水分散重合法」などによって作られたポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、

メタクリル樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂およびこれらの共重合体などを使用することができる。

粉末の形状としては、球状、針状、棒状、角状、板状、不定形状、クラスター状、ウイスキー状、中空状および多孔質のいずれも使用できる。

本発明に使用する金属、セラミックスまたはプラスチックの、乾燥状態でかつ一次粒子に分散した微粉末は、あらかじめ超音速ガス流と衝突板からなるジェットミルで、調整したものが好ましい。

スパッタリングによって形成される皮膜の厚さは10Åから1μm、好ましくは100Åから1,000Åの範囲が適当であり、薄すぎると皮膜の特性が発揮しにくく、厚すぎると製造コストが高くなる。

本発明において使用する回転パレル型スパッタリング室の回転速度は0.1~10rpmである。回転数が10rpm以上になると皮膜が微粒子析出状態にな

るために、粉末の表面に密な皮膜を形成し難い。また0.1rpm以下では各粒子に均一な被覆を与えることができない。

本発明において一つのスパッタリング室に多種類のターゲットを設置しておき、繰り返しスパッタリングに際して異種の材料をスパッタリングすることによって2層以上の多層被覆を施すことも可能であり、さらに被覆後に加熱、拡散処理を行なって合金皮膜とすることも可能である。微粉末に酸化物、窒化物または炭化物を被覆する場合、スパッタリング室の雰囲気制御によって皮膜中の酸素、窒素または炭素の量を粉末の表面から外周に向って徐々に変化させながら多層被覆することも可能である。

また、本発明によってセラミックスやプラスチックの微粉末に金属を被覆した後、他の材料を無電解めっき法、イオンの析出傾向を利用した置換めっき法およびCVD法などによってさらに多層被覆することも可能である。

なお、本発明に用いるスパッタリング装置は二

極スパッタ方式、マグネトロンスパッタ方式、高周波スパッタ方式、反応性スパッタ方式その他公知のスパッタ方式を広く使用することができる。

本発明の装置においては、通常スパッタターゲットを上下に移動し、パレルの下部で均一に流動層を形成している微粉末との距離を調節できるようにしておくのが好ましい。

スパッタリングによって被覆された微粉末は、減圧加熱処理室と、回転式パレル型スパッタリング室との連絡を遮断した後、スパッタリング室内に不活性ガスを導入することによって、流体ジェットミルへ搬送される。こうすることにより、被覆された微粉末は真空掃除機の原理によりスパッタリング室から流体ジェットミルへ極めて迅速かつ完全に搬送される。

以下具体的実施態様によって本発明をさらに詳細に説明する。

第1図は本発明の装置の一例の構成を示す1側面から眺めて適宜断面で示す概念図であり、第2図は第1図と直角の側から眺めた大体において第

1 図の II - II 線にそった断面を示す同様の図面、である。

装置の要部は、減圧加熱処理室 1、回転式バレル型スパッタリング室 2、流体ジェットミル 3 および粉末フィルター 4 からなる。

減圧加熱処理室 1 は、電気抵抗加熱される容器であってフィルター 5 を介して主排気系 6 および高度排気系 7 に連通する。主排気系は機械的真空ポンプであり、高度排気系はクライオソープションポンプ、ターボ分子ポンプまたはメカニカルブースターポンプ等と冷却トラップの組合せである。減圧加熱処理室 1 は減圧加熱処理した微粉末 8 を回転式バレル型スパッタリング室 2 に送入する導管 10 へ落下させるためのスクリーフィーダー 9 とこれを回転するモーター 40 を備えている。

バレル型スパッタリング室（以下単にバレルと称することがある）2 は第 2 図に示されるようにボールミルのような構造の回転円筒体であって、減圧加熱処理室 1 と、同じ導管 10 に連通する排気系 6、7 に連通する。そして、その一方の側壁は、

ずる微粉体の流動床の生成する位置に向けられる。

スパッタリング室の他方の側壁は別の軸 12 によっておなじく磁気シール 30 によって回転可能に支持される。スパッタリング室は、支持ロール 13 と回転モーター 14 とプーリー 15 によって回転させられまた制御される。なお、スパッタリング室 2 内部の微粉末搬送導管 10 および搬出導管 11 および真空排気系に連通する細径のパイプ 19 はいずれもスパッタリングによって被覆されにくい黒鉛製のものを用いた。

スパッタ源 50、例えば二極マグネトロン、は前述の軸 12 の延長上に支持され、図示されていないが、高さ調整ネジによって微粉末の流動層 18 との距離が調節できる構造となっている。勿論この装作は作業の休止中に、バレルの側壁を除去した状態で実施される。

スパッタリングによって被覆された微粉末は減圧加熱処理室 1 を減圧しておき、弁 121 を閉じ、弁 122 を解放して、減圧加熱処理室 1 とスパッタリング室 2 との連絡を遮断し、不活性ガス送入バ

前記の導管 10 が下方に延び、その後緩やかに直角方向に湾曲した水平部分を回転軸として支持される。この軸とバレル 2 の側壁の間には気密を保つために軸受として磁気シール 30 が使用される。

このバレルの反対側の側壁からは同様の軸受機構 30 を介してバレルの回転軸として機能するシャフトが挿入され、その先端にスパッタリング装置 50 が対峙して保持される。その姿勢は垂直ではなく後に説明するバレル 2 の回転によって生ずる粉末床の位置によって決定される傾きを有する。

このスパッタ源は、バレルの回転中心軸を経て供給される図示されていない電源より高周波電流によって作動される。

スパッタリング室 2 は減圧加熱処理室 1 と流体ジェットミル 3 を介して連結するが、その導管 10 と 11 には弁 121 および 122 を備えている。

導管 10 は前記のように水平に湾曲してバレル 2 の中に進入してから再び下方に湾曲してバレルの底面近くに到達する。この場合その湾曲は垂直に下方に向うのではなく、バレルの回転によって生

ずる微粉体の流動床の生成する位置に向けられる。イブ 19 より不活性ガスを少しづつ送入することによって流体ジェットミル 3 に搬送できる。流体ジェットミル 3 はモーター 20 によって高速回転するプロペラ 21 に不活性ガス流に乗せた微粉末を衝突させる構造のものである。言うまでもなく、軸 12 の内部にはスパッタ源に電気を供給する導線が納められている。

ジェットミル 3 の排出側は弁 22 を備えた微粉末循環パイプ 23 に連通し、さらに減圧加熱処理室 1 に連通する。この微粉末循環パイプ 23 の弁 22 の下部側から弁 24 を備えた分岐管により粉末フィルター 4 に連通する。この粉末フィルター 4 は円筒形フィルター 25 を介して排気系 26 に連なるトラップである。

この装置は、本発明者の設計に基づき(株)三栄理研によって製作され、概略次の寸法を有する。減圧加熱処理室の直径 300mm、高さ 150mm、回転式バレル型スパッタリング室の直径 500mm、厚さ 300mm。

なお使用されたスパッタ源は東京ハイパワー社

製の「1500D」であり、使用されたジェットミルは三協電業(株)製の「DA-3」であった。

なお、この装置を使用して微粉末の被覆を行う場合、前述の一連の処理をマイクロコンピュータを組み込んで自動的に制御できる。

この装置を用いて α -アルミナ微粉末にアルミニウムを被覆した。市販の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の α -アルミナ微粉末(住友化学工業(株)製)500gを回転式バレル型スパッタリング室に投入し、次いで減圧加熱処理室を $2\times 10^{-3}\text{Torr}$ に減圧した後、アルゴンガスを不活性ガス送入パイプより徐々に送り込むと同時に流体ジェットミルを使用して一次粒子に分散した後、減圧加熱処理室に捕集した。捕集した微粉末を $2\times 10^{-3}\text{Torr}$ に減圧しつつ、ヒーターで 200°C に加熱して、乾燥および脱ガスを30分間行った。次に、あらかじめアルゴンガスで置換されたスパッタリング室に微粉末を移送した。移送後、スパッタリング室を回転数5rpmで回転しつつ、 $2\times 10^{-3}\text{Torr}$ の減圧下で二極方式マグネトロン方式によるスパッタリング(電力 $3\text{kW}\times 2$ 個、

周波数 13.56MHz)を開始した。1時間で約10Aのアルミニウムが被覆できた。その後、スパッタリングを中止して前述の流体ジェットミルによる分散および減圧加熱処理を行った後、再びスパッタリング室を移送し、1時間アルミニウムのスパッタリングを行った。この工程を10回繰り返して合計100A厚のアルミニウムを被覆した。なお、これらの繰り返し作業はすべてマイクロコンピュータによる自動制御システムによって行った。

スパッタリングによる被覆作業終了後は不活性ガス送入パイプを通してスパッタリング室にアルゴンガスを導入しつつ、微粉末を含むアルゴンガス流を粉末フィルターに送り込んで、アルミニウム被覆済みの α -アルミナ微粉末を得た。

本実施例によって得られた被覆微粉末は観察の結果、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ の α -アルミナ微粉末の表面にほぼ均一に100A厚のアルミニウム被覆が施されていることが判明した。

この装置を用いて同様の方法で表1に示すような実施例2から実施例10の各種被覆微粉末を製造

した。これらの被覆微粉末は従来から一般に用いられている条件に従って成形・焼培することにより新しい粉末素材として広範囲の用途、例えば超硬工具、真空機器用ヒーター、研磨材、導電フライヤー、化粧品用パウダー、FRM用ファイラー、良熱伝導性IC基板、カラーコピー用着色トナー、耐火レンガなどに使用することができる。

第1表

| 実施例 | 粉 末 (平均粒径: μm) | コーティング材料 (平均膜厚: A) |
|-----|-------------------------------|------------------------------|
| 2 | 炭窒化チタニウム (3.0) | クロム (200) |
| 3 | タングステン (3.0) | 白金 (500) |
| 4 | ダイヤモンド (10.0) | 炭化チタニウム (100) |
| 5 | シリカ中空ビーズ (10.0) | 金 (50) |
| 6 | ナイロン樹脂 (10.0) | 金 (20) |
| 7 | 炭化ケイ素ウイスキー (5.0) | アルミニウム (50) |
| 8 | 窒化アルミニウム (5.0) | 酸化イットリウム (10) |
| 9 | 銅フタロシアニンブルー (0.1) | 炭化チタニウム (50) |
| 10 | 酸化マグネシウム (10.0) | ニッケル/アルミニウム (1000)/(1000) |

〔発明の作用・効果〕

本発明は金属、セラミックスおよびプラスチックの種々の材質からなる微粉末を、ガス流に乗せた粉砕および分散処理と減圧加熱処理とスパッタリングによるコーティング処理とを行う方法であ

る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例のスパッタリング装置の一側面を示す概念図、第2図は第1図のII-II線に沿った断面で示す第1図と直角方向の概念図である。

- 1…減圧加熱処理室
- 2…回転式パレル型スパッタリング室
- 3…流体ジェットミル
- 4…粉末フィルター
- 5…フィルター
- 6…主排気系
- 7…高度排気系
- 8…減圧加熱処理した微粉末
- 9…スクリュューフィーダー
- 10, 11…導管
- 121, 122…弁
- 13…支持ロール
- 14…モーター
- 15…プーリー

- 18…微粉末の流動層
- 19…不活性ガス送入パイプ
- 20…モーター
- 21…プロペラ
- 22…弁
- 23…微粉末循環パイプ
- 24…弁
- 25…円筒形フィルター
- 26…排気系
- 40…モーター
- 50…スパッタ源

特許出願人 日新製鋼株式会社

代理人 井理士 松井 政 広 (外1名)

第 1 図

